

УДК 536.42

## РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ УТИЛИЗАЦИИ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА И ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2024 г. В. И. Трушляков<sup>1</sup>, А. В. Федюхин<sup>1,2</sup>, Д. Ю. Давыдович<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Омский государственный технический университет, Омск<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

\*E-mail: dyudavydovich@omgtu.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023

После доработки 12.04.2023

Принята к публикации 20.04.2023

Представлены результаты термогравиметрического и ИК-фурье-анализа полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полиэтилена и поликарбоната в сравнении с одноименными полимерами. Получены эмпирические данные для проведения математического моделирования: величина твердого остатка при пиролизе, выход летучих, зольность рассмотренных ПКМ и полимеров. Приведены результаты математического моделирования процесса пиролиза при температуре 600 °С с целью количественных оценок состава пиролизного газа.

*Ключевые слова:* пиролиз, полиэтилен, поликарбонат, термогравиметрический анализ, ИК-фурье-анализ, пиролизный газ.

DOI: 10.31857/S0207401X24040126 EDN: VDMDIL

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе термопластичных матриц широко применяются в упаковке, строительстве, автомобилестроении и электротехнике. Полиэтилен (ПЭ) – самый массовый полимер в России используемый в основном для упаковки. Список перспективных ПКМ продолжает расти [1]. При синтезе композиций и составов ПКМ, как правило, обеспечиваются только эксплуатационные требования [2–4]. Активно проводятся исследования по легко утилизируемым ПКМ [5], включая биоразлагаемые [6], и синтез ПКМ с учетом их легкой утилизации путем сжигания [7, 8], однако остро стоит проблема токсичности дымовых газов [9]. Отдельное внимание уделяется технико-экономическим аспектам пиролиза полимерных материалов в сравнении с другими методами утилизации [10]. Одной из альтернатив пиролиза низкокалорийного сырья является фильтрационное горение, энергетические особенности и преимущества которого подробно рассмотрены в работах [11, 12].

При расчете параметров процесса пиролиза (пластиковые отходы [13], растительная биомасса

[14]) в основном используют две методики: расчет по уравнениям теплового баланса [15] и расчет равновесного состояния за счет минимизации энергии Гиббса реакции [16–18], как правило, с реализацией в программном комплексе Aspen Plus. В работе [15] представлен метод расчета пиролиза и газификации на основе полных энтальпий, для чего требуется наличие данных, которых не всегда бывает достаточно, что приводит к существенным погрешностям. Расчет состояния с помощью минимизации энергии Гиббса реакции и равновесные методы [19] – основные методы расчета параметров процесса пиролиза органических веществ. Исследование кинетики пиролиза с использованием параметров Аррениуса [20] позволяет построить теоретическую кривую разложения органической массы при пиролизе. Численное моделирование [21] дает возможность получить кривые концентраций водорода и углеводородов с учетом времени реакции, а модель пиролиза твердых коммунальных отходов [22] позволяет оценить состав пиролизного газа при различных температурах реактора, включая дожигание твердого остатка.

Модель, представленная в работе [23] включает элементы моделирования пиролиза, дожигания газа и улавливания углекислого газа. Статья содержит результаты технико-экономического анализа, включая чистоту углекислого газа, энергозатраты и затраты на установку. В работе [24] изучались термодинамические аспекты совместного пиролиза полиэтилена и картона. Присутствие картона в реакторе повышает температуру разложения полиэтилена, но может увеличить степень разложения до 75%.

Схемы пиролизных установок с одно- или двухстадийным реактором, охладителем и камерой дожигания рассмотрены в работах [25, 26]. Авторы работы [27], исследуя температурные экстремумы при пиролизе полиэтилена, показали, что оптимальный диапазон температур для разложения находится между 390 и 510 °С. В работе [28] исследованы процессы пиролиза отходов пластика и ПЭ с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и генетического алгоритма. Последний может быть применен для прогнозирования кинетики пиролиза ПЭ. Работы [29] и [30] исследуют термическое поведение и кинетику пиролиза ПЭ и его смесей с другими веществами с помощью метода ТГА. Использование ПЭ приводит к высокому энергетическому потенциалу для преобразования в горючий газ. Кинетическая модель, разработанная на основе результатов ТГА, показывает наличие двух параллельных стадий расщепления первого порядка. В статье [31] изучена термическая деградация поликарбоната (ПК) с помощью ТГА и инфракрасного спектрометра. В работах [32–34] исследованы термогравиметрические свойства ПК с добавками.

Цель предлагаемого исследования – разработка комплексной теоретико-экспериментальной методики, направленной на уменьшение токсичности продуктов утилизации поликарбонатов и полиэтиленов на основе пиролиза. Методика включает в свой состав:

- а) синтез ПКМ, подходящих для изготовления тары, удовлетворяющей требованиям эксплуатации;
- б) создание сырья на основе ПКМ, с учетом производственных возможностей;
- в) утилизация тары, изготовленной из ПКМ, через пиролиз.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для решения поставленной цели необходимо решение следующих задач.

*Задача 1.* Проведение термогравиметрического анализа образцов ПКМ, полимеров в инертной и окислительной средах с оценкой состава пиролизного газа методом ИК-фурье-спектрометрии.

Требования к физическому моделированию процесса пиролиза:

- определение температур начала и окончания процесса термического разложения;
- определение оптимальной температуры, при которой наблюдается максимальная скорость потери массы;
- определение величины твердого остатка по завершению процесса термического разложения;
- определение продолжительности процесса активного термического разложения;
- оценка элементного состава газа в процессе термического разложения.

Ограничения:

- ТГА производится в интервале температур 25–800 °С, давление 101 325 Па;
- масса образца 20–50 мг;
- скорость нагрева 10 °С/мин;
- диапазон волнового числа спектрометра 650–4400 см<sup>-1</sup>.

Варьируемые параметры:

- температура нагрева, состав исходного сырья.

*Задача 2.* Математическое моделирование процессов пиролиза ПКМ и полимеров ПЭ и ПК.

Требования при математическом моделировании процесса пиролиза:

- анализ основных параметров процесса пиролиза и рекомендации для и минимизации энергетических затрат, в том числе на дожигание пиролизных газов, и на отсутствие химического недожога;
- оценка эффективности процесса пиролиза, в том числе затрат для запуска процесса, возможности получения тепловой энергии для различных целей.

Допущение при моделировании процесса пиролиза:

– моделирование проводится для условия химического и термодинамического равновесия за счет минимизации энергии Гиббса реакции (расчет проводится только на основе элементного состава, т.е. без учета молекулярной формулы);

– температура в реакторе пиролиза 300–1000 °С, давление – 101325 Па.

Варьируемые параметры:

– состав исходного сырья, температура и давление в реакторе пиролиза.

### 3. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ СИНТЕЗИРОВАННОГО ПКМ И ПОЛИМЕРОВ В ИНЕРТНОЙ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДАХ С ОЦЕНКОЙ СОСТАВА ПИРОЛИЗНОГО ГАЗА МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРИИ

#### 3.1. Описание экспериментальной установки и метрологического обеспечения

Для проведения ТГА использовался прибор TG209F1 Libra компании Netzsch GmbH (Germany) в сочетании со спектрометром Alpha FTIR компании Bruker GmbH (USA). Термогравиметрический прибор калибровался в окислительной среде (воздухе) в соответствии с процедурой производителя для пяти высокочистых калибровочных металлов – InBi (сплав), In, Sn, Al и Au для интервала 30–1100 °С при скорости нагрева 10 К/мин в открытых глиноземных тиглях (85 мкл). Параметры прибора TG209F1 Libra следующие: линейность температуры – 0.1 К; разрешение – 0.1 мкг; максимальная масса – 2 г. Спектрометр FTIR оснащен детектором DLaTGS, окна газовой ячейки выполнены из ZnSe с просветля-

ющим покрытием, чувствительность детектора проверялась с помощью калибровочного вещества Zn(C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Температура камеры спектрометра поддерживалась на уровне 200 °С, температура транзитной линии составляла 190 °С. Диапазон регистрируемых волновых чисел составляет 650–4400 см<sup>-1</sup>, разрешение спектров – 4 см<sup>-1</sup>, а количество сканирований – 16. Профили отдельных газов были построены в соответствии с их индивидуальными частотами в полученных спектрах. Массы исследуемых образцов составляли от 20 до 50 мг, нагрев осуществлялся при скорости 10 К/мин от комнатной температуры до 800 °С в окислительной (воздух) и инертной (азот) средах.

#### 3.2. Результаты экспериментальных исследований

Для проведения экспериментальных исследований были рассмотрены составы ПКМ на основе полиэтилена (ПКМ ПЭ) и на основе поликарбоната (ПКМ ПК). Для сравнения использовались полимеры ПК и ПЭ. Данные об исходной композиции и составе представлены ниже (см. табл. 3).

В табл. 1 представлены результаты экспериментальных исследований для четырех материалов: ПЭ, ПКМ ПЭ, ПК, ПКМ ПК. На рис. 1, 2 представлены результаты ТГА и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) рассматриваемых образцов, показаны величины и скорость потери массы ПКМ ПЭ и ПКМ ПК в сравнении с одноименными полимерами. Эксперименты проводили в окислительной (воздух) и инертной средах (азот) в диапазоне температур

Таблица 1. Результаты ТГА–ИК-исследований

Образец	Интервал разложения, °С	Продолжительность реакции, мин	Пик разложения, °С	Потеря массы, %	Состав пиролизного газа
Окислительная среда (воздух)					
ПЭ	415–500	8.5	429.5/472.4	99.97	CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, кетоны
ПКМ ПЭ	300–450	15.0	423.4	99.21	CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, кетоны
ПК	400–765	36.5	518.2/691.5	100.00	CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , фенолы
ПКМ ПК	300–765	46.5	375.4/492.9/665.8	99.87	CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, фенолы
Инертная среда (азот)					
ПЭ	450–510	6.0	487.0	100.0	–
ПКМ ПЭ	435–490	5.5	468.7	99.13	–
ПК	450–700	25.0	517.0/691.3	78.22	CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , фенолы
ПКМ ПК	300–700	40.0	377.1/499.3	75.67	CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , фенолы

\* Указание нескольких величин температур означает соответственно наличие и обозначение двух или трех экстремумов на графике результатов ТГА.

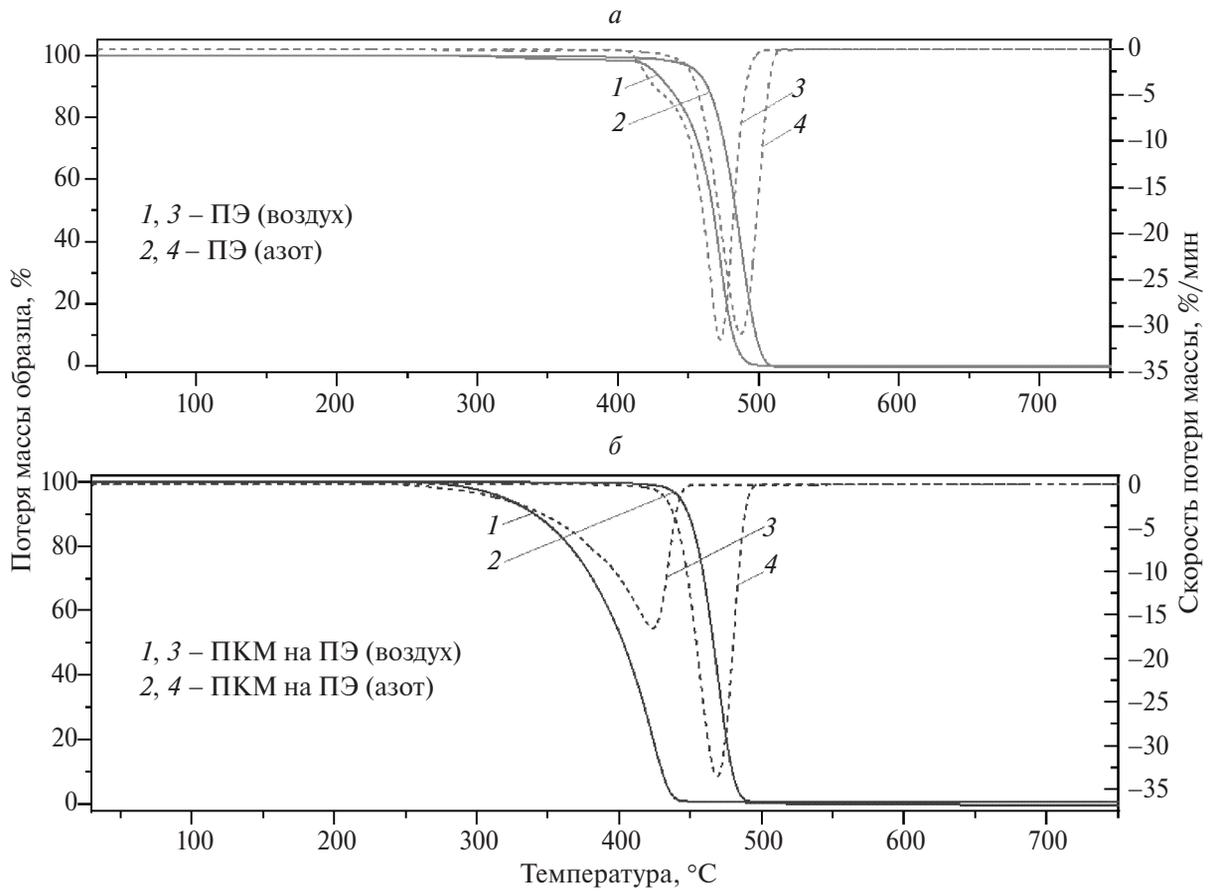


Рис. 1. Результаты ТГА (сплошные кривые) и ДТГ (штриховые) в воздухе и в азоте для образцов ПЭ (а) и ПКМ ПЭ (б).

22–800 °С. На рис. 3 в качестве примера представлены результаты ИК-фурье-спектрометрии при термическом разложении в инертной среде (азоте) для образцов ПК и ПКМ ПК. Показан оценочный состав газа для ПК и ПКМ ПК согласно анализу спектра при термическом разложении, получены следующие основные компоненты: метан, монооксид углерода, диоксид углерода.

#### 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА ПКМ И ПОЛИМЕРОВ ПЭ И ПК

Математическое моделирование выполнено в программе Aspen Plus [35] для равновесного термодинамического и химического состояния методом минимизации энергии Гиббса реакции, исходя из элементного состава ПКМ. Целевой функцией оптимизации является дифференциал энергии Гиббса продуктов реакции  $\Delta G$  и исходных веществ, который в равновесном состоянии равен нулю:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^M n_i (\Delta G_i^0 + RT \ln P) +$$

$$+ RT \sum_{i=1}^M n_i \ln n_i - RTn \ln n \rightarrow 0,$$

с дополнительными условиями

$$\sum_{i=1}^M a_{ji} n_i = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, m), \quad \sum_{i=1}^M n_i - n = 0,$$

где  $\Delta G_i^0$  – энергия Гиббса (Дж/кг),  $n_i$  – число молей  $i$ -го компонента,  $n$  – общее число молей в системе,  $P$  – абсолютное давление (Па),  $a_{ji}$  – стехиометрические коэффициенты реакции образования компонент из атомов,  $m$  – число сортов атомов и  $b_j$  – исходное число молей  $j$ -го сорта атома в системе.

Числа молей простых веществ (базисных компонентов), которые задаются в качестве исходной информации для пиролиза, будут определяются формулами

$$n_C^0 = \alpha_1 \frac{C}{100m_C},$$

$$n_{H_2}^0 = \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_1 H}{100m_H} + \frac{2\alpha_2}{2m_H + m_O} \right),$$

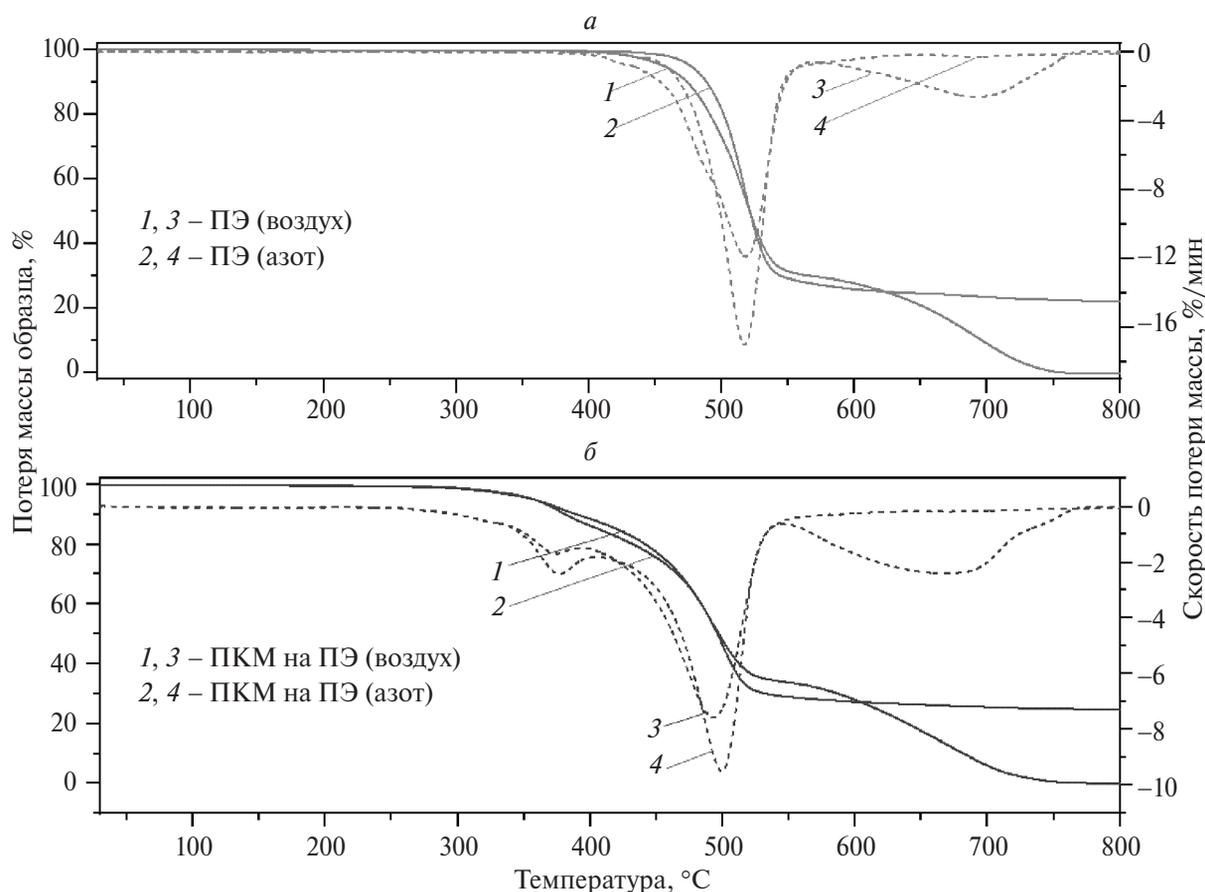


Рис. 2. Результаты ТГА (сплошные кривые) и ДТГ (штриховые) в воздухе и в азоте для образцов ПК (а) и ПКМ ПК (б).

$$n_{O_2}^0 = \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_1 O}{100m_O} + \frac{\alpha_2}{2m_H + m_O} + \frac{\alpha_3}{m_O + 3,762m_N} \right),$$

$$n_{N_2}^0 = \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_1 N}{100m_N} + \frac{3,762}{m_O + 3,762m_N} \right),$$

$$n_{S_2}^0 = \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_1 S}{100m_S} \right),$$

где  $m_i$  – атомная масса атома  $i$ ;  $H, C, O, N, S$  – содержания (в %) соответствующих атомов в ПКМ.

Суммарное содержание атомов в составе ПКМ нормировано на 100%. После определения числа молей компонентов равновесия  $n_i$  вычисляются два параметра, характеризующие эффективность процесса.

А именно, теплота сгорания компонентов газовой фазы:

$$Q_{сгор}(T) = \sum_{i=1}^M n_i f_i q_i(T),$$

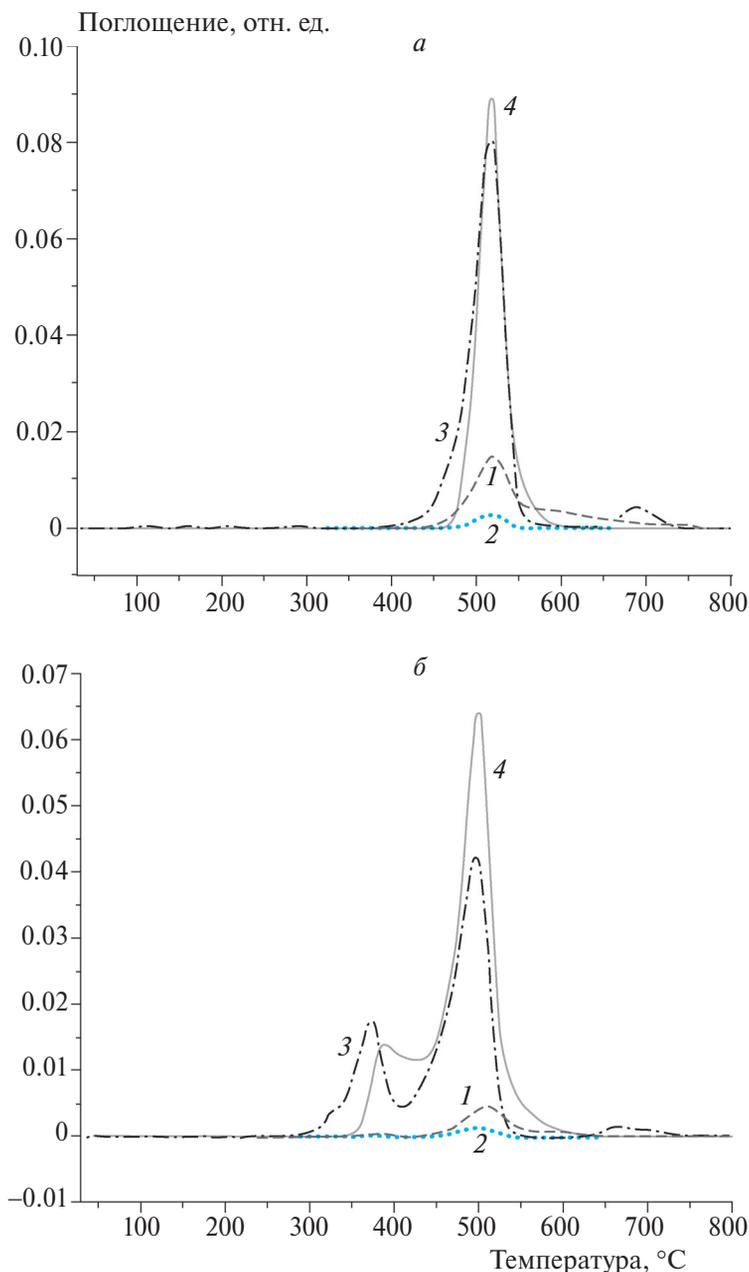
где  $q_i$  – теплота сгорания компонента  $i$ ; и тепловой эффект процесса пиролиза:

$$Q_{проц}(T) = \sum_{i=1} n_i^{равн} \Delta H_i(T) - \sum_{j=1} n_j^0 \Delta H_j(T),$$

где  $n_j^0$  – число молей исходных веществ,  $\Delta H_j$  – их теплоты образования;  $n_i$  и  $\Delta H_i$  – аналогичные величины для образовавшихся продуктов.

Для моделирования процесса пиролиза разработана схема в программе Aspen Plus, включающая в себя три элемента: реактор пиролиза (две стадии), охладитель пиролизного газа и камеру дожигания (табл. 2). На рис. 4 представлена расчетная модель пиролиза ПКМ в программе Aspen Plus.

В базовом варианте расход полиэтилена принят равным 1 кг/ч, давление и температура пиролиза – 101 325 Па и 600 °С соответственно. Это обусловлено тем, что при температурах свыше 550–600 °С термическое разложение ПКМ, как правило, полностью завершается, что подтверждается результатами оригинального термогравиметрического анализа и данными литературных источников [24, 25]. Для расчета стехиометрических коэффициентов реакции пиролиза была использована



**Рис. 3.** Результаты ИК-фурье-спектроскопии при термическом разложении в инертной среде (азоте) для образцов: ПК (а) и ПКМ ПК (б). Обозначения: 1 –  $\text{CH}_4$ , 2 –  $\text{CO}$ , 3 –  $\text{CO}_2$ , 4 – фенолы.

методика, описанная в монографии [36]. Полученный пиролизный газ направляется в охладитель, где его температура понижается до величины  $50^\circ\text{C}$  путем бесконтактного охлаждения оборотной водой с температурой  $15^\circ\text{C}$ . Далее пиролизный газ направляется в камеру дожигания. В качестве исходных данных в расчетной модели приняты результаты, полученные с помощью термогравиметрического анализа: влажность, зольность, выход летучих, величина твердого остатка (табл. 1, рис. 1, 2) для каждого ПКМ.

На рис. 5 в качестве примера представлены результаты расчета состава объемных долей компонентов пиролизного газа при разложении ПЭ в зависимости от температуры в реакторе пиролиза при атмосферном давлении. Для остальных образцов, т.е. для ПКМ, ПЭ, ПК, тенденции образования пиролизного газа (в частности, снижение объемной доли метана и увеличение объемной доли водорода с ростом температуры) идентичны, поэтому ниже приводится график только для чистого ПЭ.

Таблица 2. Наименование элементов расчетной модели

№	Обозначение	Наименование	Функционал
Материальные потоки			
1	FEED-1/FEED-2	Исходный материал	ПЭ, ПКМ на основе ПЭ, ПК, ПКМ на основе ПК (массовый расход всех материалов принят равным 1 кг/ч)
2	SGAS-1/SGAS-2	Пиролизный газ	Газообразные продукты пиролиза до и после охладителя пиролизного газа
3	WATER-1/WATER-2	Оборотная вода	Оборотная вода до и после охладителя пиролизного газа
4	AIR	Воздух	Воздух, направляемый на горение в камеру дожигания
5	FLUEGAS	Дымовые газы	Продукты горения пиролизного газа на выходе из камеры дожигания
Блоки			
6	PYRO-1	Реактор пиролиза (1-я стадия)	Пересчет элементного состава исходного вещества в конвертируемые газовые компоненты
7	PYRO-2	Реактор пиролиза (2-я стадия)	Расчет процесса пиролиза на основе минимизации разности энергии Гиббса реакции
8	COOLER	Охладитель пиролизного газа	Охлаждение пиролизного газа оборотной водой до установленной температуры
9	BURNER	Камера дожигания	Расчет равновесного процесса горения пиролизного газа на основе минимизации разности энергии Гиббса реакции

\* Указание нескольких величин температур означает, соответственно, наличие и обозначение двух или трех экстремумов графика результатов ТГА.

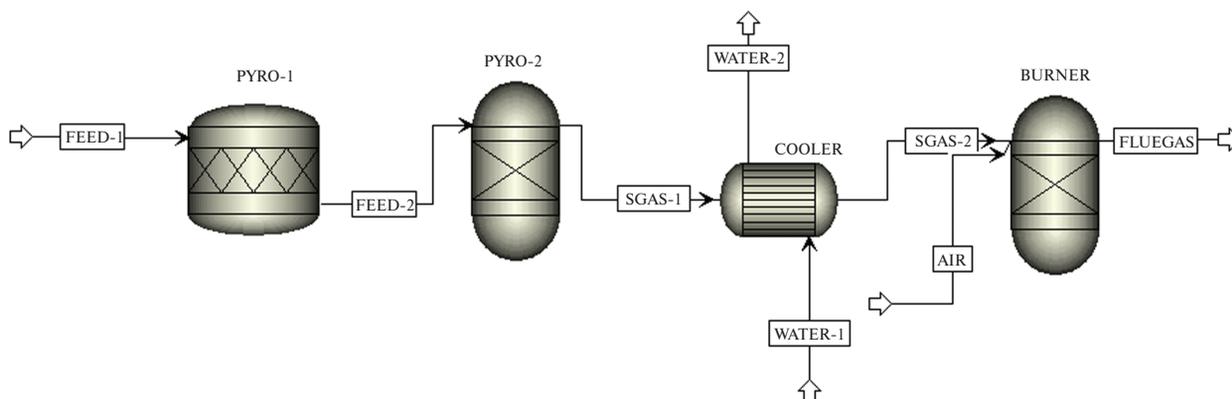


Рис. 4. Расчетная модель пиролиза полиэтилена в программе Aspen Plus.

Согласно литературным источникам [24, 25, 27], пиролиз многих видов пластиковых отходов (полиэтилен, полипропилен, поликарбонат) завершается в диапазоне температур 550–660 °С, что позволяет рассматривать данный интервал в качестве базового варианта расчета. В табл. 3 представлены результаты расчета состава пиролизного газа для различных исходных веществ при давлении и температуре пиролиза – 101325 Па и 600 °С соответственно. По результатам расчета можно заключить, что наличие кислорода в исходном сырье существенно увеличивает выход монооксида углерода. С этой точки зрения наблюдается существенное различие в составах пиролизного

газа для ПЭ и ПК. Кроме того, вне зависимости от сырья сохраняется тенденция к увеличению выхода углеводородов (метан, бензол) с ростом температуры. Однако рост температуры в пиролизном реакторе приводит к увеличению энергоемкости всего процесса переработки пластикового сырья.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам ТГА наблюдается:

– на рис. 1 начало потери массы ПКМ ПЭ в окислительной среде происходит значительно раньше, чем для ПЭ, но тем не менее скорость

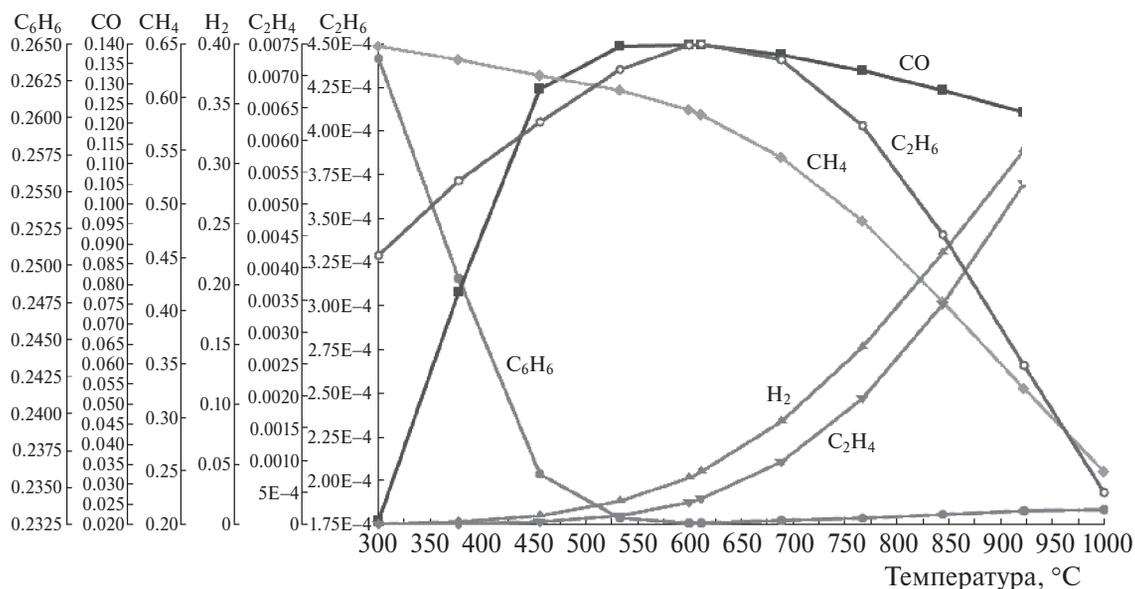


Рис. 5. Объемные доли компонентов пиролизного газа при разложении полиэтилена в зависимости от температуры в реакторе пиролиза при атмосферном давлении.

потери массы для ПКМ ПЭ в 2 раза меньше, что можно наблюдать по пологой кривой ТГА. Таким образом, очевидно, влияние добавок в ПЭ в окислительной среде приводит к тому, что реакция разложения начинается раньше, при меньшей температуре, но продолжается дольше. При этом температура нагрева для ПКМ ПЭ, при которой процесс разложения завершается, соматвляет около 450 °С, по сравнению с аналогичным значением в 500 °С для ПЭ;

– для той же пары сравнения (ПЭ и ПКМ ПЭ), но в инертной среде (моделирование условий пиролиза), скорость потери массы для ПКМ ПЭ, напротив, выше, чем для ПЭ, но всего приблизительно на 2%/мин. Наблюдается, что в инертной среде реакция разложения происходит быстрее для ПКМ ПЭ и процесс заканчивается раньше, когда температура в камере еще не достигла ~500 °С, по сравнению с ПЭ, где процесс заканчивается позже и при температуре более 500 °С. Таким образом, можно наблюдать снижение продолжительности и максимальной температуры реакции для ПКМ ПЭ, относительно ПЭ в условиях пиролиза;

– на рис. 2 для образцов ПК и ПКМ ПК все кривые менее регулярны и неравномерны, что может говорить о неустойчивости процесса разложения или о том, что в процессе разложения происходят маломасштабные химические реакции, которые оказывают влияние на характер потери массы;

– для кривых ПКМ ПК характерна такая же ситуация, как и для ПКМ ПЭ, где процесс разложения начинается при меньших температурах, т.е. раньше. При этом для образцов ПКМ ПК величины пиков разложения совпадают как в окислительной среде, так и в инертной с небольшим различием по скорости потери массы. То есть для ПКМ ПК окружающая среда не влияет на происхождение отдельных химических реакций в процессе разложения. Тем не менее, по сравнению с ПК, для образца ПКМ ПК добавляется еще один пик разложения при относительно низкой температуре ~376 °С;

– последние (третьи) величины пиков разложения для образцов ПК и ПКМ ПК примерно одинаковы, т.е. разложение происходит при той же температуре и той же скорости; очевидно, они не связаны с добавками и возникают за счет основных компонентов ПК;

– в целом скорость потери массы для ПКМ ПК значительно ниже, чем для ПК как в окислительной, так и в инертной среде. Таким образом, наблюдается, что добавки в ПК выступают в качестве ингибиторов процесса разложения.

По итогам экспериментальных исследований и математического моделирования процессов пиролиза исследуемых ПКМ имеем:

– зольность всех ПКМ не превышает 1% (табл. 1, исследования в окислительной среде);

– величина твердого остатка ПК и ПКМ ПК составляет 25–30% при пиролизе в инертной

Таблица 3. Результаты расчета состава пиролизного газа для различных веществ при 10 1325 Па и 600 °С

Образец	Полиэтилен	Поликарбонат	ПКМ на основе ПЭ	ПКМ на основе ПК
Элементный состав образца, мас. %				
–	С – 80.7, Н – 12.2, О – 7.1	С – 74.4, Н – 7.0, О – 18.6	Полиэтилен – 93.5 (С – 80.7, Н – 12.2, О – 7.1); технический углерод – 5; углеродные нанотрубки – 0.5; углеволокно – 1	Поликарбонат – 87 (С – 74.4, Н – 7.0, О – 18.6), технический углерод – 7, углеродные нанотрубки – 1, углеволокно – 5
Состав пиролизного газа, мас. %				
СО	12.4	32.4	11.6	36.2
СН <sub>4</sub>	29.8	9.7	25.0	6.9
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	57.5	57.7	63.2	56.7
Н <sub>2</sub>	0.3	0.2	0.2	0.2
Состав пиролизного газа, об. %				
СО	14.0	45.2	14.3	51.8
СН <sub>4</sub>	58.8	23.5	54.1	17.2
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	23.3	29.0	28.0	29.1
Н <sub>2</sub>	3.9	2.3	3.6	1.9

среде. Для образцов ПЭ и ПКМ ПЭ твердый остаток не превышает 1% от исходной массы образца. Данную особенность необходимо учитывать при расчете материального баланса и проектирования перспективного пиролизного реактора;

– наличие добавок приводит к снижению температуры начала пиролиза (на 15 °С для ПЭ и на 150 °С для ПК) и пиков разложения образцов (табл. 1), что необходимо учитывать при расчете теплового баланса и проектирования перспективного пиролизного реактора;

– активная фаза пиролиза завершается при температуре 550–600 °С для всех образцов. В то же время для ПК и ПКМ ПК наблюдаются дополнительные небольшие пики разложения при температуре, близкой к 700°С.

– согласно спектрометрическим исследованиям (ИК-фурье) пиролизный газ включает в себя следующие основные компоненты: метан, монооксид углерода, диоксид углерода. Причем при пиролизе ПК и ПКМ ПК дополнительно наблюдается образование фенолов;

– согласно результатам математического моделирования процессов пиролиза можно заключить, что наличие кислорода в исходном сырье существенно увеличивает выход монооксида углерода.

При сравнении результатов расчета, представленных в табл. 3, и литературных данных [37]

можно заключить, что наибольшую массовую долю по результатам экспериментальных исследований имеют олефины (этилен, пропилен и бутилен – от 30 до 60 мас. % в зависимости от температуры пиролиза). В то время как результаты теоретического расчета свидетельствуют о преобладании ароматических соединений (бензол – 57.5 масс. %). Указанное расхождение можно объяснить тем, что расчет проводится для условий термодинамического равновесия (максимально продолжительное протекание реакции), тогда как длительность пиролиза полиэтилена в эксперименте ограничена временем в 0.4 с. При длительности пиролиза свыше 10 мин происходит заметный рост образования ароматических соединений, что продемонстрировано в работах [21, 37] и соответствует результатам расчетов, представленных в настоящем исследовании.

Ключевым компонентом пиролизного газа образцов ПЭ и ПКМ ПЭ является метан, а ПК и ПКМ ПК – монооксид углерода. В то же время вне зависимости от сырья сохраняется тенденция к увеличению выхода углеводородов (метан, бензол) с ростом температуры пиролиза.

Использование метода пиролиза для утилизации ПКМ является эффективным способом нейтрализации продуктов разложения при переработке. Однако важно учитывать, что продукты пиролиза могут быть токсичными и опасными для окружающей среды. Для обеспечения безопасности и экологической устойчивости процесса

утилизации важно использовать способы нейтрализации продуктов пиролиза.

Существует ряд методов нейтрализации продуктов пиролиза ПКМ, таких как адсорбция, каталитическая конверсия, озонирование, обработка жидкими реагентами и т.д. [38] В зависимости от состава и свойств ПКМ, выбирается оптимальный метод нейтрализации продуктов пиролиза.

## 6. ВЫВОДЫ

1. Получены термодинамические характеристики и определен качественный состав газа в результате ТГА и ИК-фурье-анализа образцов ПКМ ПК, ПКМ ПЭ по сравнению с ПК, ПЭ окислительной и инертной средах. Установлено, что активная фаза пиролиза завершается при температуре 550–600 °С для всех образцов, а наличие добавок приводит к снижению температуры начала пиролиза (на 15 °С для ПЭ и 150 °С для ПК) и пиков разложения образцов, что необходимо учитывать при расчете теплового баланса и проектировании перспективного пиролизного реактора.

2. Определены величины объемного и массового составов газа в зависимости от температуры нагрева в результате математического моделирования процесса пиролиза для образцов ПКМ ПЭ и ПК в сравнении с полимерами ПЭ и ПК. Показано, что основными компонентами газа являются: монооксид углерода, метан и ароматические соединения (бензол). Наибольшую объемную долю газа, получаемого при пиролизе образцов ПЭ и ПКМ ПЭ, составляет метан (58.8% и 54.1% соответственно), а при пиролизе образцов ПК и ПКМ-ПК – монооксид углерода (45.2% и 51.8% соответственно), что обусловлено наличием в структуре ПК и ПКМ ПК кислорода с массовой долей 15–20%.

3. Проведено сравнение полученных результатов исследований с литературными данными [37], на основании которого установлено, что наибольшую массовую долю по результатам экспериментальных исследований имеют олефины (этилен, пропилен и бутилен – от 30 до 60 масс. % в зависимости от температуры пиролиза). В то время как результаты теоретического расчета свидетельствуют о преобладании ароматических соединений (бензол – 57.5 масс. %). Указанное расхождение можно объяснить тем, что расчет проводится для условий термодинамического равно-

весия (максимально продолжительное протекание реакции), тогда как длительность пиролиза полиэтилена в эксперименте ограничена временем в 0.4 с. При длительности пиролиза свыше 10 мин происходит заметный рост образования ароматических соединений, что продемонстрировано в публикации [37] и качественно соответствует результатам расчетов, представленных в настоящем исследовании.

Исследования проведены при поддержке грантом Приоритет-2030 № НИР 23088 В.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim S. // J. Chem. 2010. № 8. P. 54.
2. Потапов М.С., Новоженев В.А. // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. 2014. С. 55.
3. Бучилин Н.В., Строганова Е.Е. // Успехи в химии и хим. технол. 2006. Т. 20. № 6. С. 62.
4. Коржавый А.П., Логинов Б.М., Логинова М.Б., Белов Ю.С. // Научное технол. 2014. Т. 15. № 2. С. 47.
5. Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачев С.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 49.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070074>
6. Колесникова Н.Н., Королева А.В., Лихачев А.Н. и др. // Вестн. Казанского технологич. ун-та. 2013. Т. 16. № 21. С. 164.
7. Трушляков В.И., Русских Г.С., Давыдович Д.Ю., Иордан Ю.В., Фатеев П.Д. Способ разработки полимерного композиционного материала с учетом его последующей утилизации и устройство для его реализации: Патент №2776312 РФ // ФИПС. 2022. № 20. С. 9.
8. Трушляков В.И., Русских Г.С., Рыбаков Ю.Н., Данилов И.В. Способ утилизации отработавшей пластиковой тары для нефтепродуктов, находящейся в удаленных территориях и устройство для его реализации: Патент № 2779757 РФ // ФИПС. 2022. № 26. С. 7.
9. Горфин О.С., Зюзин Б.Ф., Яблонев А.Л., Назаров М.С. // Тр. Инсторфа. 2017. № 15(68). С. 22.
10. Kulas D.G., Zolghadr A., Chaudhari U.S., Shonnard D.R. // J. Cleaner Prod. 2023. V. 384. P. 135542.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135542>
11. Дорофеенко С.О., Полианчик Е.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 29.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030049>
12. Кислов В.М., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Салганский Е.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 27.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21090053>
13. Liu D., Zhang L., Zhang B. et al. // Chem. Eng. Sci. 2022. P. 117718.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117718>

14. *Atallah E., Defoort F., Pisch A., Dupont C.* // Fuel Process. Technol. 2022. V. 235. P. 107369. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107369>
15. *Понов С.К., Инполитов В.А.* // Учебное пособие. М.: Издательство МЭИ, 2016. С. 48.
16. *Balcerzak T.* // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. № 19. P. 2359–2363. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.05.015>
17. *Koga Y.* Solution thermodynamics and its application to aqueous solutions: a differential approach. Elsevier, 2017.
18. *Hu Z., Peng Y., Sun F., Chen S., Zhou Y.* // Fuel. 2021. V. 293. P. 120462. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120462>
19. *Safarian S., Unnþórsson R., Richter C.* // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2019. V. 110. P. 378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.003>
20. *Чалов К.В., Луговой Ю.В., Сульман М.Г., Косивцов Ю.Ю.* // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. Хим. 2020. № 4. С. 120.
21. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Медведев С.П.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 56.
22. *Serras-Malillos A., Acha E., Lopez-Urionabarrenechea A., Perez-Martinez B. B., Caballero, B. M.* // Chemosphere. 2022. V. 300. P. 134499. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134499>
23. *Sun Y., Dong B., Wang L., Li H., Thorin E.* // Energy Convers. Manage. 2022. V. 266. P. 115835. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115835>
24. *Wen Y., Zaini I. N., Wang S. et al.* // Energy. 2021. V. 229. P. 120693. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120693>
25. *Monteiro E., Rouboa A., Ouazzani W. T., El Farissi L.* // Energy Rep. 2022. V. 8. P. 1577. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.01.077>
26. *Khan M.S.A., Grioui N., Halouani K., Benelmir R.* // Energy Convers. Manage.: X. 2022. V. 13. P. 100170. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100170>
27. *Pan R., Duque J.V.F., Martins M.F., Debenest G.* // Heliyon. 2020. V. 6. № 11. P. e05598. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05598>
28. *Pan R., Duque J.V.F., Debenest G.* // Waste Biomass Valorization. 2021. V. 12. № 5. P. 2623. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01181-4>
29. *Zaker A., Chen Z., Zaheer-Uddin M., Guo J.* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. №. 1. P. 104554. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104554>
30. *Zhao D., Wang X., Miller J. B., Huber G. W.* // ChemSusChem. 2020. V. 13. № 7. P. 1764. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903434>
31. *Apaydin-Varol E., Polat S., Pütün A.* // J. Therm. Sci. 2014. V. 18. P. 833. <https://doi.org/10.2298/TSCI1403833A>
32. *Feng Y., Wang B., Wang F. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 107. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.012>
33. *Charde S.J., Sonawane S.S., Sonawane S.H., Shimpi N.G.* // Chem. Biochem. Eng. Q. 2018. V. 32. № 2. P. 151. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2017.1173>
34. *Feng J., Hao J., Du J., Yang R.* // Polym. Degrad. Stab. 2012. V. 97. №. 4. P. 605. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.011>
35. *Rabea K., Michailos S., Akram M. et al.* // Energy Convers. Manage. 2022. V. 258. P. 115495. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115495>
36. *Fedyukhin A.V., Sultanguzin I.A., Akhmetova I.G. et al.* Power and industry process simulation using Aspen ONE and THERMOFLEX. Kazan: Kazan State Power Engineering University, 2020. <https://doi.org/10.3390/en15207792>
37. *Fu Z., Hua F., Yang S., Wang H., Cheng Y.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2023. P. 105877. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105877>
38. ГОСТ Р 55837–2013. Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Обработка отходящих газов при сжигании отходов. М.: Стандартинформ, 2016.

# DEVELOPMENT OF A COMPREHENSIVE THEORETICAL AND EXPERIMENTAL METHODOLOGY FOR EVALUATING THE PARAMETERS OF RECYCLING BY PYROLYSIS OF PLASTIC BASED ON POLYCARBONATE AND POLYETHYLENE

V. I. Trushlyakov<sup>a</sup>, A. V. Feduhin<sup>a, b</sup>, D. Yu. Davydovich<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Omsk State Technical University, Omsk, Russia

<sup>b</sup>National Research University "MPEI", Moscow, Russia

\*E-mail: dyudavydovich@omgtu.ru

The results of thermogravimetric and Fourier transform infrared (FTIR) analysis of polymer composite materials (PCM) based on polyethylene and polycarbonate are presented and compared to the polymers polyethylene and polycarbonate. Empirical data were obtained for mathematical modeling, including the amount of solid residue upon pyrolysis, volatile yield, and ash content of the studied PCMs and polymers. Results of the mathematical modeling of the pyrolysis process at a temperature of 600 °C are presented to quantitatively assess the composition of the pyrolysis gas.

*Keywords:* pyrolysis, polyethylene, polycarbonate, thermogravimetric analysis, FTIR, pyrolysis gas.

## REFERENCES

1. S. Kim, *J. Chem.* **8**, 54–57 (2010).
2. M. S. Potapov, V. A. Novozhenov, *Tech. Equip. Chem. Biotech. Food Ind.*, 55–57 (2014).
3. N. V. Buchilin, E. E. Stroganova, *Adv. Chem. Tech.* **6**, 20, 62–66 (2006).
4. A. P. Korzhavy, B. M. Loginov, M. B. Loginova, *Sci. Intens. Tech.* **15** (2), 47 (2014).
5. A. N. Perova, P. N. Brevnov, S. V. Usachev et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (4), 716–723 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040072>
6. N. N. Kolesnikova, A. V. Koroleva, A. N. Lihachev et al., *Bull. Kazan Univ. Tech.* **16** (21), 164–167 (2013).
7. V. I. Trushlyakov, G. S. Russkikh, D. YU. Davydovich, et al., Method for the development of polymer composite material with regard to its subsequent utilization and device for its implementation: Patent № 2776312. RF // FIPS, № 20, P. 9 (2022).
8. V. I. Trushlyakov, G. S. Russkikh, YU. N. Rybakov, et al., Method of disposal of used plastic containers for petroleum products located in remote areas and a device for its implementation: Patent № 2779757. RF // FIPS, № 26, P. 7 (2022).
9. O. S. Gorfin, B. F. Zyuzin, A. L. Yablonev, et al., *Works Instorf.* **68** (15), 68, 22–27 (2017).
10. D. G. Kulas, A. Zolghadr, U. S. Chaudhari, et al., *J. Cleaner Prod.* **384**, 135542 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135542>
11. S. O. Dorofeenko, E. V. Polianczyk, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (2), 16, 242–252 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312202004X>
12. V. M. Kislov, M. V. Tsvetkov, A. Y. Zaichenko, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (5), 819–826 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050055>
13. D. Liu, L. Zhang, B. Zhang, et al. *Chem. Eng. Sci.* 117718 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117718>
14. E. Atallah, F. Defoort, A. Pisch, et al., *Fuel Process. Technol.* **235**, 107369 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107369>
15. S. K. Popov, V. A. Ippolitov, Tutorial. Moscow: MPEI Publishing House, P. 48 (2016).
16. T. Balcerzak, *J. Magn. Magn. Mater.* **19**, 320, 2359–2363 (2008).  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.05.015>
17. Y. Koga, Elsevier (2017).
18. Z. Hu, Y. Peng, F. Sun, et al., *Fuel* **293**, 120462 (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120462>
19. S. Safarian, R. Unnþórsson, C. Richter, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **110**, 378–391 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.003>
20. K.V. Chalov, Yu. V. Lugovoj, M. G. Sul'man, et al., *Bull. Tver. St. Univ. Ser. Chem.* **4**, 120–131 (2020).
21. A. M. Teresa, G. L. Agafonov, E. K. Anderzhanov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (4), 678 (2021).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040266>
22. A. Serras-Malillos, E. Acha, A. Lopez-Urionabarrenechea, et al., *Chemosphere* **300**, 134499 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134499>
23. Y. Sun, B. Dong, L. Wang, et al., *Energy Convers. Manage.* **266**, 115835 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115835>
24. Y. Wen, I. N. Zaini, S. Wang, et al., *Energy* **229**, 120693 (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120693>
25. E. Monteiro, A. Rouboa, W. T. Ouazzani, et al., *Energy Rep.* **8**, 1577–1586 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.01.077>
26. M. S. A. Khan, N. Grioui, K. Halouani, et al., *Energy Convers. Manag.: X* **13**, 100170 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100170>

27. R. Pan, J. V. F. Duque, M. F. Martins, et al., *Heliyon* **6** (11), e05598 (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05598>
28. R. Pan, J. V. F. Duque, G. Debenest, *Waste Bio. Valor.* **12** (5), 2623–2637 (2021).  
<https://doi.org/10.1007/s12649-020-01181-4>
29. A. Zaker, Z. Chen, M. Zaheer-Uddin, *J. Environ. Chem. Eng.* **9** (1), 104554 (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104554>
30. D. Zhao, X. Wang, J. B. Miller, et al., *Chem. Sus. Chem.* **13** (7), 1764–1774 (2020).  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201903434>
31. E. Apaydin-Varol, S. Polat, A. Pütün, *J. Therm. Sci.* **18**, 833–842 (2014).  
<https://doi.org/10.2298/TSCI1403833A>
32. Y. Feng, B. Wang, F. Wang, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **107**, 129–138 (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.012>
33. S. J. Charde, S. S. Sonawane, S. H. Sonawane, et al., *Chem. Biochem. Eng. Q* **32** (2), 151–165 (20218).  
<https://doi.org/10.15255/CABEQ.2017.1173>
34. J. Feng, J. Hao, J. Du, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **97** (4), 605–614 (2012).  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.011>
35. K. Rabea, S. Michailos, M. Akram, et al., *Energy Convers. Manage.* **258**, 115495 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115495>
36. A. V. Fedyukhin, I. A. Sultanguzin, I. G. Akhmetova, et al., Kazan: Kazan State Power Eng Univ. (2020).  
<https://doi.org/10.3390/en15207792>
37. Z. Fu, F. Hua, S. Yang, et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **105877** (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105877>
38. Russian standard. № R 55837-2013. Resources saving. Best available techniques. Flue-gas treatment in the waste incineration. M.: Standartinform (2016).